

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-271347**

(43)Date of publication of application : **27.09.1994**

---

**(51)Int.CI.**

C04B 24/26  
C04B 24/32  
// C08F299/02  
C08L 57/00  
C08L 71/02

---

**(21)Application number :** **05-081301**

**(71)Applicant :** **NIPPON OIL & FATS CO LTD**

**(22)Date of filing :** **16.03.1993**

**(72)Inventor :** **KINOSHITA SEIGO  
HONDA SUSUMU  
HARA TADASHI**

---

## **(54) CEMENT ADMIXTURE**

### **(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a cement mixture excellent in slumploss preventing effect and high in water reducing property and excellent in operability by incorporating the specified esterification reaction product containing a polyoxyalkylene deriv. as an active principle.

**CONSTITUTION:** The cement admixture is composed as an active principle of the esterification reaction product of (A) the copolymer consisting of (a) the polyoxyalkylene deriv. expressed by formula I (A1O is (2-4)C oxyalkylene containing 50-100mol.% oxyethylene, R1 is (1-4)C alkyl, n is 4-150) and (b) maleic anhydride as indispensable constituents and (B) the polyoxyalkylene deriv. expressed by formula II (R2 is (2-5)C alkenyl, A2O is (2-4)C oxyalkylene, m is 1-300). The admixture is excellent in slumploss preventing effect and high in water reducing property and excellent in operability.



## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] **22.12.1999**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] (A) -- (\*\*) -- general formula CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>O(A<sub>1</sub>O) nR<sub>1</sub> (the oxy-alkylene group of the carbon numbers 2-4 the 50-100-mol% of whose of A<sub>1</sub>O in a formula is an oxyethylene radical --) R<sub>1</sub> -- the alkyl group of carbon numbers 1-4, and n -- the integer of 4-150 -- it is -- with the copolymer which makes an indispensable monomer the polyoxyalkylene derivative expressed and a (b) maleic anhydride (B) Additive for cement which makes an active principle an esterification reactant with the polyoxyalkylene derivative expressed with general formula R<sub>2</sub>O(A<sub>2</sub>O) mH (R<sub>2</sub> in a formula is [ the oxy-alkylene group of carbon numbers 2-4 and m of the alkenyl radical of carbon numbers 2-5 and A<sub>2</sub>O ] the integers of 1-300).

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the new additive for cement, and the additive for the cement which it excels in the slump loss prevention effectiveness in more detail, and whose water reducing nature is large, and is satisfactory on the occasion of use.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the naphthalene sulfonic-acid formaldehyde condensate salt, the melamine sulfonic-acid formaldehyde condensate salt, the ligninsulfonic acid salt, etc. are used as the additive of cement compounds, such as concrete, for example, a water reducing agent. The demand of high intensity increases to concrete in recent years, and the need of lessening the amount of the water in a concrete constituent came out. Although it had the effectiveness that the above-mentioned additive lessened the amount of the water of a concrete constituent, there was a problem that the fluid fall of the concrete constituent which happens with time, and the so-called slump loss were unavoidable. In order to prevent this slump loss, the proposal of former versatility is made. For example, the compound of fine-particles-like an olefin / maleic-anhydride copolymer, and water reducing agents, such as a naphthalene sulfonic-acid formalin condensate salt, is indicated (JP,60-16851,A). However, separation tends to produce this compound and it has the fault of becoming an ununiformity. Moreover, although it is indicated that concomitant use with a naphthalene sulfonic-acid formalin condensate salt or a melamine sulfonic-acid formalin condensate salt, and an allyl alcohol alkylene oxide addition product / partial saturation dicarboxylic acid copolymer is effective in prevention of slump loss (JP,59-162162,A), about the effectiveness, it cannot necessarily be said that it is enough. Furthermore, although the copolymer of the polyoxyalkylene partial saturation ether and a maleic anhydride, its hydrolyzate, or the salt of that hydrolyzate is proposed (JP,63-285140,A), the field of prevention of slump loss in this case is not necessarily enough. On the other hand, the copolymer of the polyoxyalkylene partial saturation ether and a maleate is proposed (JP,2-163108,A). However, in this copolymer, when the alcohol which forms ester is two or more organic functions, it is hard to use it for water, being insoluble or refractory in it, and in the case of one organic functions, there is a fault that the setting time becomes long. Such slump loss is a big problem in the concrete industry, and quick solution was desired.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is the basis of such a situation and it excels in the prevention effectiveness of slump loss, and water reducing nature is large and it is made for the purpose of offering the additive for cement which is satisfactory on the occasion of use.

[0004]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly that the additive for cement which has the aforementioned desirable property should be developed, this invention persons find out that what makes a specific esterification reactant an active principle may suit that purpose, and came to complete this invention based on this knowledge. namely, this invention -- (A) (\*\*) -- general formula  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{A}_1\text{O})\text{nR}_1$  [-- 1]

the polyoxyalkylene derivative and (\*\*\*) which are expressed with (the alkyl group of carbon numbers 1-4 and n of the oxy-alkylene group of the carbon numbers 2-4 the 50 - 100-mol% of whose of A1O in a formula is an oxyethylene radical, and R1 are the integers of 4-150) -- copolymer which makes a maleic anhydride an indispensable monomer, and (B) general formula R2O(A2O) mH [-- 2]

The additive for cement which makes an active principle an esterification reactant with the polyoxyalkylene derivative expressed with (R2 in a formula is [ the oxy-alkylene group of carbon numbers 2-4 and m of the alkenyl radical of carbon numbers 2-5 and A2O ] the integers of 1-300) is offered. Hereafter, this invention is explained to a detail. It sets to the copolymer of a \*\* (A) component by making the esterification reactant of the copolymer of the (A) component, and the polyoxyalkylene derivative of the (B) component into an active principle, and the additive for cement of this invention is general formula  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{A}1\text{O})\text{nR}1$  as an indispensable monomer. -- [1]

The polyoxyalkylene derivative and maleic anhydride as which A1O in a formula, and R1 and n are expressed (with the same semantics as the above) are used. In said general formula [1], as an oxy-alkylene group of the carbon numbers 2-4 shown by A1O, an oxyethylene radical, an oxypropylene radical, an oxy-butylene radical, and an oxy-tetramethylen radical are mentioned, and the 50 - 100-mol % is an oxyethylene radical. Since water solubility becomes inadequate when this oxyethylene radical is less than [ 50 mol % ], high water reducing nature cannot be obtained. Moreover, as an alkyl group of the carbon numbers 1-4 shown by R1, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, and t-butyl are mentioned. Furthermore, n is the integer of 4-150, if the setting time becomes late less than by four and this n exceeds 150, viscosity will become high and it will become difficult to manufacture it. On the other hand, as a polyoxyalkylene derivative of the (B) component, it is general formula R2O(A2O) mH. -- [2]

The compound by which R2, A2O, and m in a formula are expressed (with the same semantics as the above) is used.

[0005] In said general formula [2], a vinyl group, an allyl group, an isopropenyl radical, a butenyl group, a pentenyl radical, etc. are mentioned as an alkenyl radical of the carbon numbers 2-5 shown by R2. Moreover, as an oxy-alkylene group of the carbon numbers 2-4 shown by A2O, an oxyethylene radical, an oxypropylene radical, an oxy-butylene radical, and an oxy-tetramethylen radical are mentioned. The copolymer of the compound and maleic anhydride which are expressed with said general formula [1] can be easily manufactured by carrying out copolymerization of the compound and maleic anhydride which are expressed with this general formula [1] using a peroxide system initiator or an azo system initiator. Copolymerization of the monomer of the alpha olefin in that case, for example, styrene, an acrylic acid, a methacrylic acid, acrylic ester, methacrylic ester, vinyl acetate, etc. which can be copolymerized may be mixed and carried out. the operating rate of the compound and maleic anhydride which are expressed with this general formula [1] -- a mole ratio -- usually -- 1:0.5 thru/or 1:2 -- it is preferably chosen in 1:0.9 thru/or 1:2. Thus, although the esterification reaction of the compound expressed with the copolymer of the (A) component and the general formula [2] of the (B) component which were obtained is carried out, as a ratio with the hydroxyl equivalent of the compound expressed with the maleic-anhydride residue equivalent and the general formula [2] of this copolymer in this case is in the range of 1:2 thru/or 10:1, it is good to use both components. The reactant with the compound expressed with the copolymer of the aforementioned (A) component and the general formula [2] of the (B) component is completeness or a partial esterification object, for example, can be easily obtained by making it react to the bottom of existence of acid catalysts, such as basic catalysts, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and sodium methylate, or a phosphoric acid, phosphorous acid, a sulfuric acid, p-toluenesulfonic acid, and methansulfonic acid. Moreover, it can obtain also by heating with a non-catalyst. The additive for cement of this invention is usually preferably used at 0.04 - 1% of the weight of a rate 0.01 to 3% of the weight to cement by making into an active principle the esterification reactant which is the above, and was made and obtained. Moreover, this invention additive may be used together with other additives, such as for example, a naphthalene sulfonic-acid formaldehyde condensate salt, a melamine sulfonic-acid formaldehyde condensate salt, and a polycarboxylic acid system compound, or a defoaming agent, an air entraining agent, a rusr-proofer, a

setting accelerator, retarding admixture, etc. Furthermore, on this invention additive, alkali, such as a potassium hydroxide, a sodium hydroxide, and a calcium hydroxide, amines, etc. may be added according to a request for pH adjustment.

[0006]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples.

The copolymer of the compound of a general formula [1] and a maleic anhydride is shown in the example 1 of manufacture - the 11 1st table. It taught the 4 opening flask to which an agitator, nitrogen entrainment tubing, a thermometer, and reflux tubing were attached by the ratio which shows the copolymer and the compound of a general formula [2] shown in the 2nd table in the 2nd table.

Furthermore, added 0.1 % of the weight of sodium methylates to this copolymer, it was made to react at 100 degrees C for 3 hours, and the esterification object was obtained. The weight average molecular weight of the esterification object is shown in the 2nd table.

[0007]

[Table 1]

第1表

共重合 体名	一般式 [1] の化合物	(モル)	無水マレイン酸 (モル)	他の单量体 (モル)	重量平均 分子量 <sup>3)</sup>
A	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	(1. 0)	1. 0	—	18. 000
B	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>33</sub> CH <sub>3</sub>	(1. 0)	1. 0	—	20. 000
C	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	(1. 0)	1. 0	—	30. 000
D	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O[(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>15</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>15</sub> ]C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>1)</sup>	(1. 0)	1. 0	—	24. 000
E	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O[(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>40</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>10</sub> ]C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>1,2)</sup>	(1. 0)	1. 0	—	22. 000
F	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>5</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>30</sub> CH <sub>3</sub>	(1. 0)	1. 0	—	23. 000
G	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	(0. 9)	1. 0	スチレン(0. 1)	18. 000

- [0008] Notes 1[ ] It is shown that inside is a random-like adduct.  
 2) C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O shows an oxy-tetramethylen radical.  
 3) It asked from gel permeation chromatography.

[0009]

[Table 2]

製造例	共重合体名 (重量%)	一般式 [2] の化合物	(重量%)	重量平均 分子量 <sup>3)</sup>
1	A (54.0)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>1,1</sub> H	(47.0)	27,000
2	B (74.5)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>1,1</sub> H	(25.5)	29,000
3	B (82.9)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>1,1</sub> H	(17.1)	25,000
4	B (51.8)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>3,3</sub> H	(48.2)	28,000
5	B (39.8)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>1,1,0</sub> H	(60.2)	31,000
6	C (90.0)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>1,1</sub> H	(10.0)	33,000
7	D (52.3)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O[(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>1,5</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>1,6</sub> ]H <sup>1)</sup>	(47.7)	28,000
8	E (50.1)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O[(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>4,0</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>1,0</sub> ]H <sup>1,2)</sup>	(49.9)	29,000
9	F (53.9)	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>3,3</sub> H	(46.1)	28,000
10	G (51.7)	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>1,1</sub> H	(48.3)	26,000
11	G (35.4)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>1,1</sub> H	(64.6)	29,000

第2表

[0010] Notes 1, 2, and 3 are the same as the footnote of the 1st table.

Other additives shown with the esterification object shown in the example 12 of manufacture - the 15 2nd table in the 3rd table were mixed by the ratio shown in the 3rd table.

[0011]

[Table 3]

第3表

製造例	第2表で示した反応物（重量%）	他の添加物 (重量%)
1 2	製造例3 (30.0)	ナフタレンスルホン酸ホルマリン 縮合物ナトリウム塩 (70.0)
1 3	製造例3 (30.0)	メラミンスルホン酸ホルマリン 縮合物ナトリウム塩 (70.0)
1 4	製造例4 (50.0)	第1表に示す共重合体A (50.0)
1 5	製造例3 (50.0)	第1表に示す共重合体B (50.0)

[0012] The trial by concrete was carried out using the reactant and mixture which were shown in an example 1 - the examples 1-15 of 15 manufactures. A combination presentation and a test condition are shown below.

Combination presentation (kg/m<sup>3</sup>)

Water 166 cement 450 sand 681 crushed stones 1032 additives It is shown in the 4th table.

Water / cement ratio 36.9wt% fine total aggregate ratio It took out, after kneading each component of the 39.9wt% above for 2 minutes for a pan mixer, and the slump and the air content were measured.

Furthermore, it moved to the collapse type mixer, and mixed by per minute 2 rotation, and the slump and air content of 30 minutes, 60 minutes, and 90 minutes after were measured. Moreover, it measured also about the setting time and compressive strength, and these results were shown in the 4th table.

The same trial as examples 1-15 was performed by making into the example of a comparison the compound shown in the 1-6th examples of a comparison. The result is shown in the 4th table.

Example 1 of a comparison Example 2 of a naphthalene sulfonic-acid formalin condensate sodium salt comparison Example 3 of a polyethylene-glycol monoallyl ether maleic-acid copolymer sodium salt comparison Compound 75wt% of the example 1 of a comparison The example [ of a comparison / 2 / compound 25wt% of ] example 4 of a mixture comparison The compound of the general formula [1] used by the copolymer name A of the 1st table The polyoxyethylene monomethyl ether of a maleic acid Example 5 of a copolymer comparison with the esterification object by (average molecular weight 550)

Example 6 of a copolymer comparison of the compound of the general formula [1] used by the copolymer name A of the 1st table, and the esterification object by the polyethylene glycol (average molecular weight 1030) of a maleic acid With no additive. However, only the example 6 of a comparison carries out a combination presentation as follows. Combination presentation (kg/m<sup>3</sup>)

Water 195 cement 450 sand 652 crushed stones 985 water / cement ratio 43.3wt% fine total aggregate ratio 40.0wt% [0013]

[Table 4]

第4表-1

		添加量 (対セメントwt%)	スランプ(cm)				空気量(%)			
			混練直後	30分後	60分後	90分後	混練直後	30分後	60分後	90分後
実施例	1	0.28	18.0	19.0	19.5	18.5	4.0	4.2	4.1	4.2
	2	0.26	18.5	19.0	19.0	18.0	3.9	4.0	4.0	4.1
	3	0.25	18.0	19.5	19.5	19.0	4.0	4.2	4.2	4.2
	4	0.32	17.5	19.0	20.0	19.5	3.9	4.1	4.3	4.2
	5	0.36	18.0	18.5	19.0	18.0	4.0	4.1	4.2	4.2
	6	0.31	18.5	19.5	20.5	20.0	4.0	3.9	4.0	4.0
	7	0.34	18.5	18.5	18.5	18.0	4.1	4.1	4.2	4.3
	8	0.38	17.5	18.5	17.5	17.0	4.1	4.0	3.9	4.0
	9	0.36	18.0	19.0	19.0	18.5	3.9	4.0	4.2	4.1
	10	0.29	17.5	19.0	20.0	19.0	4.0	4.2	4.1	4.0
	11	0.48	18.0	18.0	17.5	17.0	4.0	4.0	3.8	3.8
	12	0.56	18.5	17.5	17.0	16.5	4.1	4.0	4.0	3.8
	13	0.23	18.0	19.0	18.5	17.5	4.0	3.9	3.9	3.9
	14	0.25	18.0	18.5	18.5	17.5	3.9	4.1	4.0	3.9
	15	0.28	18.5	19.0	19.0	18.5	4.0	4.0	3.9	3.8
比較例	1	0.75	18.0	15.5	12.5	11.5	4.0	3.8	3.7	3.6
	2	0.60	17.5	16.5	14.5	12.5	4.0	4.1	3.9	4.0
	3	0.70	18.0	16.0	13.5	12.0	3.9	4.0	3.9	3.9
	4	0.50	18.0	18.5	18.0	17.5	4.0	4.2	4.1	4.0
	5	0.65	16.0	16.5	15.0	14.5	4.2	4.2	3.9	4.1
	6	-	17.5	16.5	15.5	14.0	4.1	3.9	3.9	3.8

[0014]  
[Table 5]

第4表-2

		凝結時間(時間一分)		圧縮強度(kgf/cm <sup>2</sup> )		
		始発	終結	3日	7日	28日
実 施 例	1	6-20	8-10	458	630	780
	2	5-45	7-40	465	639	800
	3	6-00	7-50	467	637	796
	4	6-05	8-05	463	632	805
	5	5-55	7-55	462	635	786
	6	5-30	7-20	480	645	788
	7	7-15	8-45	455	618	768
	8	6-55	8-45	461	630	764
	9	7-25	9-20	452	619	766
	10	6-20	8-00	476	633	791
	11	6-05	8-20	468	622	779
	12	6-10	8-20	445	634	775
	13	5-30	7-10	460	635	801
	14	5-20	7-20	468	648	799
	15	5-45	7-40	455	618	780
比 較 例	1	5-50	7-30	437	614	751
	2	9-05	10-55	419	613	755
	3	7-50	9-35	433	625	757
	4	9-50	11-55	446	637	787
	5	12-10	14-00	365	418	556
	6	5-15	7-00	312	467	605

[0015] To a slump index becoming small with time and the fluidity of the examples 1, 2, 3, and 5 of a comparison being lost, a slump index does not become small with time, but, as for examples 1-15, the fluidity is held. Coagulation start time becomes late and, as for the examples 2, 4, and 5 of a comparison, the setting time is late. Moreover, when you have no additive of the example 6 of a comparison, unless it makes [ many ] moisture, it cannot knead, but if the additive of this invention is used to the compressive strength of molding becoming small, there are few moisture contents, and it can knead, and compressive strength becomes large.

[0016]

[Effect of the Invention] While the additive for cement of this invention makes an active principle the completeness or the partial esterification object of the copolymer of the polyoxyalkylene derivative of copolymerization nature, and a maleic anhydride, and the specific polyoxyalkylene derivative which has an alkenyl radical and excelling in the slump loss prevention effectiveness, water reducing nature is large and has the descriptions, such as excelling also in workability.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-271347

(43)公開日 平成6年(1994)9月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	厅内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 24/26	A			
	H			
24/32	Z			
// C 0 8 F 299/02	M R S	7442-4 J		
C 0 8 L 57/00	LMH	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-81301	(71)出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
(22)出願日	平成5年(1993)3月16日	(72)発明者	木下 誠吾 東京都足立区江北2-2-8-102

(54)【発明の名称】セメント用添加剤

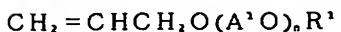
(57)【要約】

【構成】(A)共重合性の特定のポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸とを必須単量体とする共重合体と、(B)アルケニル基を有する特定のポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物を有効成分とするセメント用添加剤。

【効果】スランプロス防止効果に優れ、減水性が大きく、かつ使用に際して問題がない。

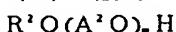
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (イ) 一般式



(式中のA<sup>1</sup>Oはその50～100モル%がオキシエチレン基である炭素数2～4のオキシアルキレン基、R<sup>1</sup>は炭素数1～4のアルキル基、nは4～150の整数である)で表されるポリオキシアルキレン誘導体と(ロ)無水マレイン酸とを必須単量体とする共重合体と、

(B) 一般式



(式中のR<sup>1</sup>は炭素数2～5のアルケニル基、A<sup>1</sup>Oは炭素数2～4のオキシアルキレン基、nは1～300の整数である)で表されるポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物を有効成分とするセメント用添加剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なセメント用添加剤、さらに詳しくは、スランプロス防止効果に優れ、減水性が大きく、かつ使用に際し問題のないセメント用添加剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、コンクリートなどのセメント配合物の添加剤、例えば減水剤としてナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、リグニンスルホン酸塩などが用いられている。近年、コンクリートに対して高強度の要求が高まり、コンクリート組成物中の水の量を少なくする必要性がでてきた。上記添加剤は、コンクリート組成物の水の量を少なくする効果は有するものの、経時に起こるコンクリート組成物の流動性の低下、いわゆるスランプロスを避けることができないという問題があった。このスランプロスを防止するために、これまで種々の提案がなされている。例えば粉体状のオレフィン／無水マレイン酸共重合体とナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩などの減水剤との配合物が開示されている(特開昭60-16851号公報)。しかしながら、この配合物は分離が生じやすく、不均一になるという欠点を有している。また、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩又はメラミンスルホン酸ホルマリン縮合物塩とアリルアルコールアルキレンオキシド付加物／不飽和ジカルボン酸共重合体との併用がスランプロスの防止に有効であることが開示されているが(特開昭59-162162号公報)、その効果については必ずしも十分であるとはいえない。さらに、ポリオキシアルキレン不飽和エーテルと無水マレイン酸との共重合体、その加水分解物又はその加水分解物の塩が提案されているが(特開昭63-285140号公報)、この場合もスランプロスの防止の面で必ずしも十分ではない。他方、ポリオキシアルキレン不飽和エーテルとマレイン酸エステルとの共重合体が提案されている(特開平2-163108号公報)。

しかしながら、この共重合体においては、エステルを形成するアルコールが2官能以上の場合は水に不溶あるいは難溶であって使用しにくいし、1官能の場合は凝結時間が長くなるといった欠点がある。このようなスランプロスは、コンクリート業界における大きな問題であり、早期の解決が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、スランプロスの防止効果に優れ、減水性が大きく、かつ使用に際して問題のないセメント用添加剤を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有するセメント用添加剤を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のエステル化反応物を有効成分とするものがその目的に適合しうることを見い出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(A) (イ) 一般式



(式中のA<sup>1</sup>Oはその50～100モル%がオキシエチレン基である炭素数2～4のオキシアルキレン基、R<sup>1</sup>は炭素数1～4のアルキル基、nは4～150の整数である)で表されるポリオキシアルキレン誘導体と(ロ)無水マレイン酸とを必須単量体とする共重合体と、

(B) 一般式



(式中のR<sup>1</sup>は炭素数2～5のアルケニル基、A<sup>1</sup>Oは炭素数2～4のオキシアルキレン基、nは1～300の整数である)で表されるポリオキシアルキレン誘導体との

30 エステル化反応物を有効成分とするセメント用添加剤を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。本発明のセメント用添加剤は、(A) 成分の共重合体と(B) 成分のポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物を有効成分とするものであって、該(A) 成分の共重合体においては、必須単量体として、一般式



(式中のA<sup>1</sup>O、R<sup>1</sup>及びnは前記と同じ意味をもつ)で表されるポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸とが用いられる。前記一般式[1]において、A<sup>1</sup>Oで示される炭素数2～4のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシブロビレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基が挙げられ、またその50～100モル%はオキシエチレン基である。このオキシエチレン基が50モル%未満の場合は、水溶性が不十分となるため、高い減水性を得ることができない。また、R<sup>1</sup>で示される炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基及びt-ブチル基が挙げられる。さらに、nは4～150の整数であり、このnが4未満では凝結時間が遅くなるし、

150を超えると粘度が高くなつて製造が困難となる。一方、(B)成分のポリオキシアルキレン誘導体としては、一般式



(式中のR<sup>2</sup>、A<sup>2</sup>O及びnは前記と同じ意味をもつ)で表される化合物が用いられる。

【0005】前記一般式[2]において、R<sup>2</sup>で示される炭素数2～5のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基及びベンテニル基などが挙げられる。また、A<sup>2</sup>Oで示される炭素数2～4のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基が挙げられる。前記一般式[1]で表される化合物と無水マレイン酸との共重合体は、該一般式[1]で表される化合物と無水マレイン酸とを、過酸化物系開始剤あるいはアゾ系開始剤を用いて共重合させることにより、容易に製造することができる。その際、例えばスチレン、α-オレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニルなどの共重合可能な单量体を混合して共重合させてもよい。該一般式[1]で表される化合物と無水マレイン酸との使用割合は、モル比で通常1:0.5ないし1:2、好ましくは1:0.9ないし1:2の範囲で選ばれる。このようにして得られた(A)成分の共重合体と(B)成分の一般式[2]で表される化合物とをエステル化反応させるが、この際該共重合体の無水マレイン酸残基当量と一般式[2]で表される化合物の水酸基当量との比が、1:2ないし10:1の範囲にあるように、両成分を用いるのがよい。前記(A)成分の共重合体と(B)成分の一般式[2]で表される化合物との反応物は、完全あるいは部分エステル化物であり、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラ

ートなどの塩基性触媒、又はリン酸、亜リン酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの酸触媒の存在下に反応させることにより、容易に得ることができる。また、無触媒で加熱することによっても得ることができます。本発明のセメント用添加剤は、前記のようにして得られたエステル化反応物を有効成分とするものであって、通常セメントに対して0.01～3重量%、好ましくは0.04～1重量%の割合で用いられる。また、本発明添加剤は、例えばナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、ポリカルボン酸系化合物などの他の添加剤、あるいは消泡剤、空気連行剤、防錆剤、凝結促進剤、凝結遲延剤などと併用してもよい。さらに、本発明添加剤には、所望に応じ、pH調整のために、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ類や、アミン類などを添加してもよい。

## 【0006】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

## 製造例1～11

第1表に、一般式[1]の化合物と無水マレイン酸との共重合体を示す。その共重合体と、第2表に示す一般式[2]の化合物とを第2表に示す比率で、攪拌機、窒素吹き込み管、温度計、還流管の付いた四つ口フラスコに仕込んだ。さらに、該共重合体に対してナトリウムメチラート0.1重量%を加え、100°Cで3時間反応させエステル化物を得た。そのエステル化物の重量平均分子量を第2表に示す。

## 【0007】

## 【表1】

第1表

共重合 体名	一般式 [1] の化合物	(モル)	無水マレイイン酸 (モル)	他の单量体 (モル)	重量平均 分子量 <sup>8)</sup>
A	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{CH}_3$	(1.0)	1.0	—	18,000
B	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{33}\text{CH}_3$	(1.0)	1.0	—	20,000
C	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{CH}_3$	(1.0)	1.0	—	30,000
D	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{13}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{15}] \text{C}_4\text{H}_9$ <sup>1)</sup>	(1.0)	1.0	—	24,000
E	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{46}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{16}] \text{C}_4\text{H}_9$ <sup>1),2)</sup>	(1.0)	1.0	—	22,000
F	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{CH}_3$	(1.0)	1.0	—	23,000
G	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{CH}_3$	(0.9)	1.0	スチレン(0.1)	18,000

[0008]注1) [ ] 内はランダム状付加体であることを示す。

2)  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ はオキシテトラメチレン基を示す。

3) ゲルバーミエーションクロマトグラフィーより求め 50

た。

[0009]

【表2】

第2表

製造例	共重合体名(重量%)	一般式[2]の化合物	(重量%)	重量平均分子量 <sub>s</sub>
1 A (54.0)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{H}$	(47.0)	27.000	
2 B (74.5)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{H}$	(25.5)	29.000	
3 B (82.9)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{H}$	(17.1)	25.000	
4 B (51.8)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{13}\text{H}$	(48.2)	28.000	
5 B (39.8)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$	(60.2)	31.000	
6 C (90.0)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{15}\text{H}$	(10.0)	33.000	
7 D (52.3)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{15}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{16}]\text{H}^{11}$	(47.7)	28.000	
8 E (50.1)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{10}]\text{H}^{12}$	(49.9)	29.000	
9 F (53.9)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$	(46.1)	28.000	
10 G (51.7)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{H}$	(48.3)	26.000	
11 G (35.4)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{H}$	(64.6)	29.000	

【0010】注1)、2)、3)は第1表の脚注と同じである。

製造例12~15

第2表で示したエステル化物と第3表に示した他の添加

剤とを、第3表に示す比率で混合した。

【0011】

【表3】

第3表

製造例	第2表で示した反応物(重量%)	他の添加物(重量%)
12	製造例3 (30.0)	ナフタレンスルホン酸ホルマリン 縮合物ナトリウム塩 (70.0)
13	製造例3 (30.0)	メラミンスルホン酸ホルマリン 縮合物ナトリウム塩 (70.0)
14	製造例4 (50.0)	第1表に示す共重合体A (50.0)
15	製造例3 (50.0)	第1表に示す共重合体B (50.0)

## 【0012】実施例1～15

製造例1～15に示した反応物及び混合物を用いてコンクリートによる試験を実施した。配合組成、試験条件を次に示す。

配合組成(kg/m<sup>3</sup>)

水	166
セメント	450
砂	681
碎石	1032

添加剤 第4表に示す。

水/セメント比 36.9 wt%

細骨材率 39.9 wt%

上記の各成分を強制練りミキサーにとり、2分間練り混ぜたのち取り出し、スランプ及び空気量を測定した。さらに可倒式ミキサーに移し、毎分2回転で混合し、30分後、60分後、90分後のスランプ及び空気量を測定した。また凝結時間、圧縮強度についても測定を行い、これらの結果を第4表に示した。

比較例1～6

次に示す化合物を比較例として、実施例1～15と同様の試験を行った。その結果を第4表に示す。

比較例1 ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩

比較例2 ポリエチレングリコールモノアリルエーテル  
マレイン酸共重合体ナトリウム塩

比較例3 比較例1の化合物75wt%、比較例2の化合物25wt%の混合物

比較例4 第1表の共重合体名Aで使用した一般式

[1]の化合物とマレイン酸のポリオキシエチレンモノメチルエーテル(平均分子量550)によるエステル化物との共重合体

比較例5 第1表の共重合体名Aで使用した一般式

[1]の化合物とマレイン酸のポリエチレングリコール(平均分子量1030)によるエステル化物との共重合体

比較例6 添加剤なし。ただし、比較例6のみ配合組成は次のとおりとする。

配合組成(kg/m<sup>3</sup>)

水	195
セメント	450
砂	652
碎石	985

水/セメント比 43.3 wt%

細骨材率 40.0 wt%

【0013】

【表4】

第4表-1

	添加量 (対セメントwt%)	スランプ(cm)				空気量(%)				
		混練直後	30分後	60分後	90分後	混練直後	30分後	60分後	90分後	
実 施 例	1	0.28	18.0	19.0	19.5	18.5	4.0	4.2	4.1	4.2
	2	0.26	18.5	19.0	19.0	18.0	3.9	4.0	4.0	4.1
	3	0.25	18.0	19.5	19.5	19.0	4.0	4.2	4.2	4.2
	4	0.32	17.5	19.0	20.0	19.5	3.9	4.1	4.3	4.2
	5	0.36	18.0	18.5	19.0	18.0	4.0	4.1	4.2	4.2
	6	0.31	18.5	19.5	20.5	20.0	4.0	3.9	4.0	4.0
	7	0.34	18.5	18.5	18.5	18.0	4.1	4.1	4.2	4.3
	8	0.38	17.5	18.5	17.5	17.0	4.1	4.0	3.9	4.0
	9	0.36	18.0	19.0	19.0	18.5	3.9	4.0	4.2	4.1
	10	0.29	17.5	19.0	20.0	19.0	4.0	4.2	4.1	4.0
	11	0.48	18.0	18.0	17.5	17.0	4.0	4.0	3.8	3.8
	12	0.56	18.5	17.5	17.0	16.5	4.1	4.0	4.0	3.8
	13	0.23	18.0	19.0	18.5	17.5	4.0	3.9	3.9	3.9
	14	0.25	18.0	18.5	18.5	17.5	3.9	4.1	4.0	3.9
	15	0.28	18.5	19.0	19.0	18.5	4.0	4.0	3.9	3.8
比 較 例	1	0.75	18.0	15.5	12.5	11.5	4.0	3.8	3.7	3.6
	2	0.60	17.5	16.5	14.5	12.5	4.0	4.1	3.9	4.0
	3	0.70	18.0	16.0	13.5	12.0	3.9	4.0	3.9	3.9
	4	0.50	18.0	18.5	18.0	17.5	4.0	4.2	4.1	4.0
	5	0.65	16.0	16.5	15.0	14.5	4.2	4.2	3.9	4.1
	6	-	17.5	16.5	15.5	14.0	4.1	3.9	3.9	3.8

[0014]

【表5】

第4表-2

		凝結時間(時間一分)		圧縮強度(kgf/cm <sup>2</sup> )		
		始発	終結	3日	7日	28日
実 施 例	1	6-20	8-10	458	630	780
	2	5-45	7-40	465	639	800
	3	6-00	7-50	467	637	796
	4	6-05	8-05	463	632	805
	5	5-55	7-55	462	635	786
	6	5-30	7-20	480	645	788
	7	7-15	8-45	455	618	768
	8	6-55	8-45	461	630	764
	9	7-25	9-20	452	619	766
	10	6-20	8-00	476	633	791
	11	6-05	8-20	468	622	779
	12	6-10	8-20	445	634	775
	13	5-30	7-10	460	635	801
	14	5-20	7-20	468	648	799
	15	5-45	7-40	455	618	780
比較 例	1	5-50	7-30	437	614	751
	2	9-05	10-55	419	613	755
	3	7-50	9-35	433	625	757
	4	9-50	11-55	446	637	787
	5	12-10	14-00	365	418	556
	6	5-15	7-00	312	467	605

【0015】比較例1、2、3、5は経時的にスランプ値が小さくなつて流動性がなくなるのに対し、実施例1～15は経時的にスランプ値が小さくならず、流動性が保持されている。比較例2、4、5は凝結開始時間が遅くなり、また凝結時間が遅くなっている。また比較例6の添加剤なしの場合は、水分を多くしないと混練できず、成型物の圧縮強度が小さくなるのに対し、本発明の添加剤を使用すると、水分量が少なくて混練でき、かつ圧縮強度が大きくなる。

## \* 【0016】

【発明の効果】本発明のセメント用添加剤は、共重合性のポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸との共重合体と、アルケニル基を有する特定のポリオキシアルキレン誘導体との完全又は部分エステル化物を有効成分とするものであつて、スランブロス防止効果に優れるとともに、減水性が大きく、かつ作業性にも優れるなどの特徴を有している。

\*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>

C 08 L 71/02

識別記号

LQE

庁内整理番号

9167-4J

F I

技術表示箇所